

No title available.

Patent Number: ☐ FR2583753
Publication date: 1986-12-26
Inventor(s):
Applicant(s):: KUKALENKO STEPAN (SU)
Requested Patent: ☐ DE3524629
Application Number: FR19850009391 19850620
Priority Number(s): DE19853524629 19850710
IPC Classification:
EC Classification: A01N47/18, A01N47/18, C07D235/32
Equivalents: ☐ CH664562, ☐ JP61291591

Abstract

Metal complex salts of ethylene-bis-dithiocarbamate and benzimidazolyl-carbamate of formula (I) are new: (M is Zn and n is 1 or 2; or M is Cu and n is 1; all 3 cpds. are specifically claimed). Pref. CuCl₂ or ZnCl₂ is reacted with methyl N-(benzimidazol-2-yl) carbamate (II) in aq. soln. at 20-90 deg.C. Reaction mixt. is treated with an aq. soln. of Na ethylene bis-dithiocarbamate (III).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-291591

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)12月22日

C 07 F 1/08
A 01 N 55/02
C 07 F 3/067457-4H
7144-4H
7457-4H

審査請求 未請求 発明の数 3 (全17頁)

⑭ 発明の名称 エチレンビスジチオカルバミン酸およびN-(ベンズイミダゾイル-2)-カルバミン酸のメチルエステルの亜鉛および銅の錯塩類並びにそれらの製造法

⑯ 特 願 昭60-130949

⑰ 出 願 昭60(1985)6月18日

⑱ 発 明 者 ステパン サフロノビ ツチ クカレンコ ソ連国, モスクワ, ボロンツオブスカヤ ウリツア, 32/36, クバルチーラ 30

⑲ 出 願 人 ステパン サフロノビ ツチ クカレンコ ソ連国, モスクワ, ボロンツオブスカヤ ウリツア, 32/36, クバルチーラ 30

⑳ 出 願 人 ビクトル アレキサン ドロビツチ ソ連国, モスクワ, ウリツア メンジンスコゴ, 27, クバルチーラ 270

㉑ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

最終頁に続く

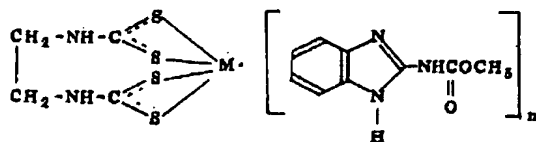
明 細 書

1. 発明の名称

エチレンビスジチオカルバミン酸および
N-(ベンズイミダゾイル-2)-カルバ
ミン酸のメチルエステルの亜鉛および銅の
錯塩類並びにそれらの製造法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式

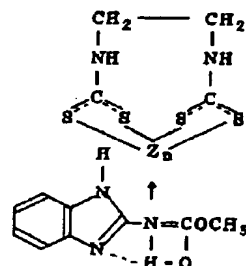


式中Mは亜鉛または銅であり、そしてnは1
または2である、

のエチレンビスジチオカルバミン酸およびN-
(ベンズイミダゾイル-2)-カルバミン酸のメ
チルエステルの亜鉛および銅の錯塩。

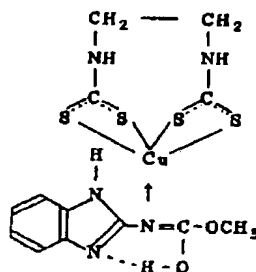
以下余白

2. 式



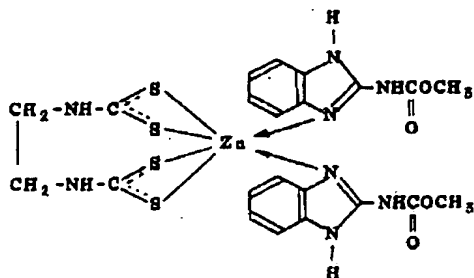
の〔N-(ベンズイミダゾイル-2)-O-メチ
ルカルバマト〕亜鉛エチレンビスジチオカルバマ
ートである特許請求の範囲第1項記載の錯塩。

3. 式



の〔N-(ベンズイミダゾリル-2)-O-メチルカルバマト〕銅(II)エチレンビスジチオカルバマートである特許請求の範囲第1項記載の錯塩。

4 式



のジ-〔N-(ベンズイミダゾリル-2)-O-メチルカルバマト〕亜鉛エチレンビスジチオカルバマートである特許請求の範囲第1項記載の錯塩。

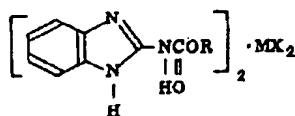
5. 銅塩化物または亜鉛塩化物をN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルと水性媒質中で20~90℃の温度において反応させ、次いでエチレンビスジチオカルバミン酸ナトリウムを添加し、そして所望生成物を単離す

〔先行技術〕

ベンズイミダゾール誘導体類が種々の作物についての菌類エリシファレス(*Erysipheles*)を抑制する高度に有効な製剤であるが、菌類ペロノスポラレス(*Peronosporales*)に対して効能がないことが知られている(米国特許第3,657,443号、第424-273欄参照)。

その上、ジチオカルバマート類の部類の中の殺菌剤は菌類ペロノスポラレス(*Peronosporales*)に対して活性であるが、菌類エリシファレス(*Erysipheles*)に対して無効であることも知られている〔N.N.メルニコフ(Mel'nikov)「ケミストリー・アンド・テクノロジー・オブ・ペストサイズ(Chemistry and Technology of Pesticides)」, キミヤ・パブリッシャーズ(Khimiya Publishers), M., 1974参照〕。

一般式



ることを特徴とする特許請求の範囲第1~4項のいずれかに記載の化合物を製造する方法。

6. 活性成分として特許請求の範囲第1~4項のいずれかに記載のエチレンビスジチオカルバミン酸およびN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸のメチルエステルの亜鉛および銅の錯塩を、0.01~99.5質量%の活性成分および残部の充填剤の比率で含有することを特徴とする活性成分および充填剤からなる殺菌組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔応用すべき工業分野〕

本発明は、新規な化学的化合物、すなわち、エチレンビスジチオカルバミン酸およびN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸のメチルエステルの亜鉛および銅の錯塩類、それらを製造する方法、および農業における殺菌剤(fungicide)および非金属物質のための防腐剤(antiseptic)としての使用に関する。

以下余白

式中Rは低級アルキルであり、MはZnまたはCuであり、そしてXはCl, Br, アセテートまたはプロピオネートである、

のN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸のアルキルエステルの錯塩類はこの分野において知られている(1970年に発行された西独特許第1,957,712号参照)。

しかしながら、これらの化合物は不十分な殺菌活性を有する。

本発明による化合物、すなわち、エチレンビスジチオカルバミン酸およびN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルの亜鉛および銅の錯塩類は新規でありかつ文献において従来知られていない。

〔解決しようとする問題点〕

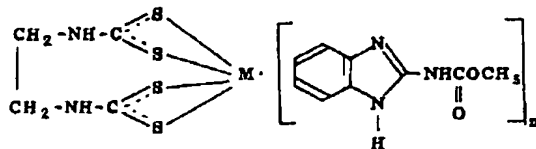
本発明は、このような新規な化合物-増大した殺菌活性および拡大された作用範囲を有するエチレンビスジチオカルバミン酸およびN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステ

ルの亜鉛および銅の錯塩類 - を提供することに関する。

〔問題を解決しようとする手段〕

この目的は、本発明による新規な化合物 -

一般式



式中 M は銅または亜鉛であり、そして

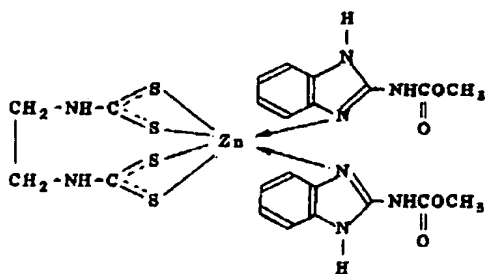
n は 1 または 2 である。

のエチレンビスジチオカルバミン酸および N - (ベンズイミダゾリル - 2) - カルバミン酸メチルエステル亜鉛および銅の錯塩類 - により達成される。

本発明によれば、次の特定の化合物が得られる：

以下余白

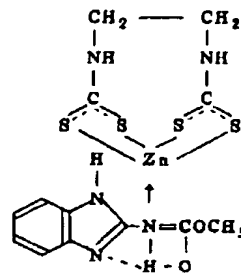
の [N - (ベンズイミダゾリル - 2) - O - メチルカルバマト] 銅(II)エチレンビスジチオカルバメート (化合物 2) および



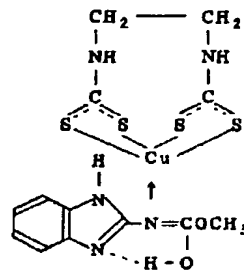
のジ [N - (ベンズイミダゾリル - 2) - O - メチルカルバマト] 亜鉛エチレンビスジチオカルバメート (化合物 3)。

また、本発明は、銅塩化物または亜鉛塩化物を N - (ベンズイミダゾリル - 2) - カルバミン酸メチルエステルと 20 ~ 90 °C の温度において水性媒質中で反応させ、次いでエチレンビスジチオカルバミン酸ナトリウムの水溶液を添加し、そして所望の生成物を回収する方法により上に特定し

式



の [N - (ベンズイミダゾリル - 2) - O - メチルカルバマト] 亜鉛エチレンビスジチオカルバメート (化合物 1)、式



た化合物を製造する方法に関する。

さらに、本発明は、活性成分としてエチレンビスジチオカルバミン酸および N - (ベンズイミダゾリル - 2) - カルバミン酸メチルエステル亜鉛および銅の錯塩と充填剤とを、0.01 ~ 99.5 質量部 (per cent by mass) の活性成分および残部の充填剤の比率で、含有する殺菌 (fungicidal) 組成物に関する。

〔操作〕

本発明による新規な化合物は、水および有機溶媒中に不溶性でありかつ 200 °C 以上の温度において分解する粉末機物質からなる。

新規な化合物の構造は、元素分析、ならびに IR および X 線電子分光分析の方法により確認された。

この [N - (ベンズイミダゾリル - 2) - O - メチルカルバマト] 亜鉛エチレンビスジチオカルバメートは 230 °C 以上の分解温度をもつ黄色物質からなる。

(N-(ベンゾイミダゾリル-2)-O-メチルカルバマト)銅(II)エチレンビスジチオカルバメートは200℃以上の分解温度をもつた黄色物質を収得する。

ジ-[N-(ベンゾイミダゾリル-2)-O-メチルカルバマト]亜鉛エチレンビスジチオカルバメートは280℃以上の分解温度をもつ淡黄色物質である。

これらの化合物は次の方法で製造される。

亜鉛塩化物または銅塩化物の水溶液およびN-(ベンゾイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルを水性懸濁液を反応フラスコに供給する。この反応塊を20~90℃の範囲内の温度において10~60分間かきまぜる。次いで、反応塊を冷却後、エチレンジアミンの水溶液二硫化炭素およびカ性ソーダの水溶液から調製したエチレンビスジチオカルバミン酸ナトリウム水溶液をそれに徐々に加える。この反応を激しく攪拌しながら20~60分の期間実施する。所望生成物を慣用法により単離する。

(*Pseudopeziza tracheliphila*)、*Coniothyrium diplodiella* およびアドウのボトリチス・シネレア (*Botrytis cinerea*)、セイヨウカボチャのフサリウム・オキシスポルム (*Fusarium oxysporum*)、果実のモノリア (*Monilia*)、ポリチグマ (*Polystigma*)、ココミセス (*Coccomyces*)、キューカービット (*Cucurbita*) のコレトリチウム (*Colletotrichum*)、バクテリウム・ラクリマンズ (*Bacterium laebrymans*)、フラリウム・オキシスポルム (*Fusarium oxysporum*)、エリシフェ (*Erysiphe*)、およびトマトのバクテリウム・ベシカトリウム (*Bacterium Vesicatorium*) およびフィトトラ・インフェスタンス (*Phytophthora infestans*) に対して高い効果および複合作用 (complex action) を有する。

本発明による殺菌剤は主として懸濁液および湿潤性粉末として使用される。このような組成物の活性成分の濃度は0.01~99.5質量%の範

このようにして製造される化合物は低い毒性の物質の部類に属する。ラットについてのLD₅₀ (経口的投与)は2,000mg/kg以上である。

本発明による化合物の殺菌的性質を、種々の気候条件のもとで植物、技術的、ウリ科の果実および穀類について研究した(40種類の感染体に関して20種類の農場の作物について)。

化合物1~3は0.3~0.6kg/ヘクタールの適用割合で感染体 (infectant) エリシフェス (*Erysipheles*) [スファエロセカ (*Sphaerotheca*)、ウンシヌラ (*Uncinula*)、エリシフェ (*Erysiphe*) 属]、ペロノスポラセアエ (*Peronosporaceae*) 族 [ペロノスポラ (*Peronospora*)、プラスモパラ (*Plasmopara*)、シュードペロノスポラ (*Pseudoperonospora*) 属] およびフィトトラセアエ (*Phytophthoraceae*) 族に対して、ならびにプツニア・グラミニス (*Puccinia graminis*)、セプトリア・グラミニス (*Septoria graminum*)、シュードベジダ・トラチエイフィラ

属内で変化する。

組成物の調製は、常法において本発明による銅塩をビヒクル、例えば、水、アセトン、エタノール、シリカ充填剤、チャイナクレーと混合または粉砕することによって実施される。

こうして、湿潤性粉末を調製するためには、本発明による化合物、ポリエチレングリコールのアクリルエステル混合物、サルファイト-エタノールスロップ (slop)、シリカ充填剤およびチャイナクレーを相互に混合する。

懸濁液を調製するためには、本発明による化合物を適当な溶媒、例えば、水、アセトン、エタノールと混合する。

次の実施例により、本発明を説明する。

実施例1

5.8g (0.05モル)の亜鉛塩化物の水溶液を攪拌機を備える反応フラスコに供給し、そして9.55g (0.05モル)のN-(ベンゾイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルを水性懸濁液の形態で激しく攪拌しながらそれに加える。

この反応混合物を10～20分間攪拌し、次いで4.3g (0.05モル)のエチレンジアミンの70%溶液、7.62g (0.1モル)の二硫化炭素および4g (0.1モル)の10%の水溶液の形態のカ性ソーダから調製したエチレンビスジチオカルバミン酸ナトリウムの水溶液を徐々に加える。淡黄色の沈殿が形成する。攪拌を均一な着色した懸濁液が形成するまでさらに20～30分間続ける。沈殿を濾過し、洗浄して塩素イオンを除去し、そして乾燥すると、21.3g (理論値の91%)の[N-(ベンゾイミダゾリル-2)-O-メチルカルバマト]亜鉛エチレンビスジチオカルバマート、230℃以上に於いて分解が得られる。

実測値, %: C 33.59, H 3.34, N 14.99, Zn 15.3. $C_{15}H_{15}N_5O_2S_4Zn$.

計算値, %: C 33.41, H 3.24, N 14.99, Zn 13.99.

実施例2

攪拌機置能冷却器および温度計を備える反応フラスコに、20mlの水中の1.7g (0.1モル)の

$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ の溶液および60mlの水中の19.1g (0.1モル)のN-(ベンゾイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルの懸濁液を供給する。この反応塊を50℃の温度において1時間攪拌する。次いで、反応塊を30℃に冷却後、8.6g (0.1モル)のエチレンジアミンの70%溶液、8g (0.2モル)の50mlの水中のカ性ソーダおよび15.2g (0.2モル)の二硫化炭素から調製したエチレンビスジチオカルバミン酸ナトリウムの水溶液を加える。この暗かつ色の反応塊を室温において40分間攪拌する。沈殿を濾過し、4で洗浄すると、3.3g (理論値の71.1%)の[N-(ベンゾイミダゾリル-2)-O-メチルカルバマト]銅(II)エチレンビスジチオカルバマートが得られる。分解温度は200℃以上である。

実測値, %: C 34.01, H 3.01, N 15.26, Cu 14.12. $C_{15}H_{15}CuN_5O_2S_4$.

計算値, %: C 33.57, H 3.26, N 15.06, Cu 13.66.

以下余白

実施例3

置能冷却器、攪拌機および温度計を備える反応フラスコに、50mlの水中の5.5g (0.04モル)の塩化亜鉛の溶液を供給し、そして加熱(90～99℃の温度)しながら11.5g (0.06モル)のN-(ベンゾイミダゾリル-2)-カルバミン酸(BMA)メチルエステルとともに2時間攪拌する。次いでこの混合物を冷却し、濾過する。残留物を水でよく洗浄し、乾燥し、アセトニトリルから再結晶化すると、1.5g (理論値の96.3%)の組成 $(BMA)_2 \cdot ZnCl_2$ の錯塩が226℃で溶融する白色粉末として得られる。

得られる錯塩の10.4g (0.02モル)の水懸濁液に、エチレンビスジチオカルバミン酸ナトリウムの水溶液を加える。前記水溶液は1.7g (0.02モル)のエチレンジアミンの水溶液(70%)、3g (0.04モル)の二硫化炭素および1.6g (0.04モル)のカ性ソーダの10%水溶液を反応させることによって調製した。この反応混合物を室温において1時間攪拌する。淡黄

色の生ずる沈殿を濾過し、水で洗浄し、乾燥すると、12.7g (理論値の96.2%)のジ-[N-(ベンゾイミダゾリル-2)-O-メチルカルバマト]亜鉛エチレンビスジチオカルバマート、280℃において分解、が得られる。

実測値, %: C 40.18, H 3.49, N 17.18, S 19.59, Zn 10.27. $C_{22}H_{24}N_6O_4S_4Zn$.

計算値, %: C 40.15, H 3.68, N 17.02, S 19.48, Zn 9.93.

実施例4

菌類フサリウム・モノリホルメ(*Fusarium moniliforme*)、アスペルギルス・ニガー(*Aspergillus niger*)、リゾクトニア・ソラニ(*Rhizoctonia solani*)の菌糸体への化合物の効果

本発明による化合物をアセトンと混合し、そして溶融したグルコース-ジャガイモ寒天(この栄養培地の温度は50～60℃である)中に菌類条件下に導入し、次いでペタトリ皿中に分散させた。培地の分散後18～20時間において、寒天板の

接種を行う。25～26℃において適当な時間の経過後、菌のコロニーの直径を測定する。菌類の菌糸体への調製物の試験は、0.003重量%の活性成分の濃度において、TMTD（テトラメチルチウラムジサルファイド）を参照物質として用いて実施する。実験は3回反復する。

菌糸体の生長阻止を、次のエボットの式（Ebbot formula）により計算する：

$$T = \frac{D_e - D_o}{D_o} \cdot 100\%$$

ここで、

Tは培養生長の阻止（%）であり、

D_oは対照における培養コロニーの直径であり、

そして

D_eは調製物を用いる試料における培養コロニーの直径である。

試験結果を下表1に記載する。

以下余白

表 1

菌類の菌糸体への化合物の試験の結果

化合物	濃度、活性 化合物の%	病気の生長の阻止、%				
		Fusarium monil-	Aspergil- lus	Rhizocto- nia		
1	2	3	4	5		
1	0.003	100	100	100	100	
2	0.003	100	100	100	100	
3	0.003	100	100	100	100	
テトラメチルチウラム ジサルファイド(参照)	0.003	100	100	100	100	

実施例5

非金属物質の破壊を生ずる菌類の純粋な培養物の菌糸体に対する防腐活性に関する化合物の効果：
アスペルス・ニガー（Aspergillus niger）、チ
エトミウム・グロバスム（Chaetomium globosum）
ペシロムセス・バリオチ（Paecilomucor
varioli）、ペニシリウム・サイクロピウム
（Penicillium cyclopium）。

化合物1～3の防腐活性の決定手順は、前の試験において記載した手順に類似する。参照物質として、ペンタクロロフェノールを使用する。

試験結果を下表2に示す。

以下余白

表 2

防腐活性についての化合物の試験結果

化合物	濃度・活性 成分の%	菌糸体の生長阻止、%			
		Aspergillus niger	Chaetomium globosum	Paecilomyces varloti	Penicillium cyclopium
1	2	3	4	5	6
1	0.003	100	100	100	100
2	0.003	100	100	100	100
3	0.003	100	100	100	100
ペンタクロロ フェノール (参照)	0.003	98	100	97	100

実施例 6

キュウリおよびコムヤのエリシフェ (*Erysiphe*)

に関する化合物の活性の試験

本発明による化合物を温室の条件下に試験する。
試験化合物の水性懸濁液を活性成分の種々の濃度
において、キュウリまたはコムヤの植物に噴霧す
る。対照植物には水を噴霧する。乾燥後、植物を
エリシフェ・シコラセアルム (*Erysiphe
cichoracearum*) およびエリシフェ・グラミニ
ス (*Erysiphe graminis*) の分生糸の水性懸濁液
で人工的に感染させる。植物を温室内に 20 ~
25 °C の温度において保持する。菌類の感染後
10 日において、対照植物および本発明による製
剤で処理した植物について病気の進行を評価する。
コムヤの変種は「クラスノゼルナヤ
(*Krasnozernaya*)」である。キュウリの変種は
「ムノゴプロドニ (*Mnogoplodny*) V8KhV」で
ある。実験は 3 回反復する。

実験の結果を表 3 に示す。

以下空白

表 3

病気の進行の阻止、%				
製 剤	濃度、活性成分の%	Erysiphe cichoracearum	Erysiphe graminis	
1	2	3	4	
化合物 1				
	0.05	100	100	
	0.025	100	97.5	
	0.012	98.0	96.0	
	0.006	95.0	90.0	
	0.003	94.0		
	0.0015	90.0		
化合物 2				
	0.05	100	100	
化合物 3				
	0.05	99	-	
N-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸エステル(参照)				
	0.05		100	
	0.025		97.0	
	0.012		97.0	
	0.006		90.0	
エチレンビスジチオカルバミン酸鉛(参照)				
	0.05		30.0	
	0.025		20.0	
	0.012		0.0	
	0.006		0.0	
N-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸エステルとエチレンビスジチオカルバミン酸との機械的混合物(1:1),(2:1)				
	0.05	85.0		
2,4-ジニトロ-6-(sec-オクチル-2)-フェニルクロトネート(参照)				
	0.05		98.0	
	0.025		94.0	
	0.012		86.0	
	0.006		76.0	

実施例 7

種々の菌類の抑制における化合物 1 の効果研究
 化合物 1 を灰色腐敗病 (grey rot) 感染体ボトリテス・シネレア (*Botrytis cinerea*) に対するその効果について、0.05% の活性成分の濃度において温室 (hothouse) の条件下にマメ (ラッシアン・ブラックス (Russian Blacks)-ラスキエ・チルニジエ (Rusakiye Chernyje) 変種) およびアドウについて試験する。

植物を 7~10 葉の段階に生長させる。感染はニンジン瘡天上で培養した菌類ボトリテス・シネレア (*Botrytis cinerea*) の胞子懸濁を用いて実施する。分生子の含量は 150000 ~ 200000 / ml である。保護作用の研究について、試験化合物で植物を処理した後 1~1.5 時間に感染を実施する。

接種後、植物を 26℃ の温度および 100% の相対空気湿度において置いた室内に 24 時間保持する。植物の損傷度の評価を感染後 5~7 日目に実施する。試験結果を下表 4 に記載する。

表 4

マメおよびアドウの灰色腐敗病 (*Botrytis cinerea*)

に關する化合物の殺菌活性

病気の進行の阻止、%

濃度、活性 Botrytis cinerea

化合物	化合物の%	マメ	アドウ
化合物 1			
	0.05	98.0	98.0
N-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルとエチレンビスジチオカルバミン酸との機械的混合物 (1:1)			
	0.05	78	80
N,N'-ジメチル-N'-ジクロロフルオロメチルmalapto-N'-フェニルアミド			
	0.05	97.0	-
対照における病気の生長		39.0	79.0

実施例8

トマトの遅い胴枯れ病(late blight)〔フィトフトラ・インフェスタンス(*Phytophthora infestans*)〕に対する化合物1の効果の研究

トマトの遅い胴枯れ病に対する化合物1の効果进行研究する実験を、温室の条件下にグリボフスキー(Gribovskij)トマト変種について実施する。ジャガイモのスライス上で培養した菌フィトフトラ・インフェスタンス(*Phytophthora infestans*)の胞子懸濁液により、接種を行う。

保護作用の研究において、トマトの接種を1.5～2時間後に実施する。接種後、植物を置った室内に18℃の温度および100%の相対空気湿度において24時間保持する。

植物の損傷度の評価を、接種後4日目および5日目に実施する。結果を下表5に記載する。

以下余白

化合物2の効果の研究を、「グリボフスキー(Gribovsky)変種のトマト植物について実施する。植物を製剤で処理し、次いで菌フィトフトラインフェスタンス(*Phytophthora infestans*)の分生子の水性懸濁液で人工的に感染させる。懸濁液中の胞子の濃度は水1mlにつき50,000である。接種前、遊生子を除去するため、分生子の懸濁液を10℃の温度に40分間保持する。接種後、植物を置った室内に20～22℃において24時間保持する。6日後、病気による葉の損傷度を決定する。評価を5点の目盛りに対して視的に実施する。実験を3回反復する。参照化合物として、ジネブ(Zineb)-N,N'-エチレンビスジチオカルバミン酸亜鉛を使用する。

試験結果を下表6に記載する。

モスクワ(Moscow)区域の畑の条件下でトマトの遅い胴枯れ病を抑制する目的で製剤を試験するとき、植物を生長期間の間に化合物2で2回処置する。製剤を用いる植物の第1回の噴霧は病気の発生前に実施し、その後14日目に第2回の噴霧

表 5

トマトの遅い胴枯れ病に対する化合物1の効果
(*Phytophthora infestans*)

製 剤	濃度、活性 成分の%	病気の進行 の阻止、%
化合物 I	0.015	93.0
	0.0075	91.0
N,N'-エチレンビスジチオ カルバミン酸亜鉛 (参照)	0.015	76.0
	0.0075	62.0
N-(ベンゾイミダゾリル -2)-カルバミン酸メチ ルエステル(参照)	0.015	0.0
対照における病気の進行 31-33%		

実施例9

トマトの遅い胴枯れ病(late blight)〔フィトフトラ・インフェスタンス(*Phytophthora infestans*)〕の抑制における化合物2の効果の研究

を行う。参照化合物はポリカルバジン(polycarbacin)-N,N'-エチレンビスジチオカルバミン酸亜鉛とエチレンビス(チオカルバモイル)ジサルファイドとの複塩である。実験を2回反復する。試験結果を下表6に示す。

以下余白

表 6

トマトの遅い胴枯れ病 (*Phytophthora infestans*)
の抑制における試験結果

No.	製 剤	濃度、活性 成分の%	病気の進行阻止、%	
			温 室	畑
1	2	3	4	5
1	化合物 2	0.05	100	
		0.025	100	
		0.15		100
2	N,N'-エチレンビスジチオカルバミン酸亜鉛 (参照)	0.05	99	
		0.025	97	
3	ポリカルバジン (参照)	0.15		90
4	N,N'-エチレンビスジチオカルバミン酸銅	0.05	9	
		0.025	85	
5	N-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステル	0.05	0	
6	N,N'-エチレンビスジチオカルバミン酸銅とN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルとの混合物 (1:1)	0.05	85	
		0.025	80	

温室試験。対照における病気の進行度 - 71%。

畑試験。対照における病気の進行度 - 46%。

実施例 10

菌類の菌糸体 - ジャガイモの感染体：フサリウム・サムブシウム (*Fusarium sambucinum*)、スファロプシス・マロルム (*Sphaeropsis malorum*)、リゾクトニア・ソラニ (*Rhizoctonia solani*) についての化合物 3 の試験

化合物 3 の試験手順は、植物病原菌類フサリウム・モニリオフォルム (*Fusarium moniliforme*)、アスペルギルス・ニガー (*Aspergillus niger*) の菌糸体についての試験に用いられた手順に類似するが、製剤はグルコース - ジャガイモ培地ではなく糖蜜 - 察天培地中に導入する。

試験結果を下表 7 に示す。

以下空白

表 7

ジャガイモの病気の感染体に対する製剤の試験結果

感染体菌類の菌系体の生長阻止、%						
薬	製 剤	濃度、活性 成分の%	Fusarium sambucel- num	Sphaero- psis malorum	Aspergi- llus niger	Rhizocto- nia solani
1.	化合物 3	0.003	96	100	99	97
		0.001	86	86	97	89
2.	テトラメチルチウラム					
	ジサルファイド	0.003	96	95	95	86
	(参照化合物)	0.001	57	66	50	-

実施例 11

コムヤおよびスグリ (currant) の病気の抑制
における本発明による化合物の効果の研究

コムヤの病気の抑制における本発明による化合物により生成される作用の研究において、植物を生長期間の間に殺菌剤で 2 回噴霧する。第 1 回の噴霧はコムヤの分けつ段階の間に実施し、第 2 回は葉 - 茎形成段階に実施する。実験を 3 回反復する。

黒スグリ (black currant) の病気の抑制における化合物の作用の研究において、果実をもつ黒スグリのかん木を生長期間の間に殺菌剤で 2 回処理する。黒スグリの第 1 回の噴霧は開花前に実施し、第 2 回は果実の収集後に実施する。

試験結果を下表 8 に示す。 以下余白

表 8

コムギおよび黒スグリの病気の抑制における化合物の結果

順	製 剤	濃度、活性 成分の%	病 気 の 阻 止 、 %			
			コムギ		黒スグリ	
			Erysiphe graminis	Puccinia graminis	Sphaero- theca moravuae	Puccinia ribis
1.	化合物 2	0.05	98.0	65.0	96.0	60.0
2.	化合物 3	0.05	98.0	90.0	97.0	92.0
3.	N-(ベンズイミダゾリル -2)-カルバミン酸メテ ルエステル(参照)	0.05	99.0	60.0	98.0	58.0
	対照(病気の進行、%)		35.0	30.0	38.0	35.0

実施例 12

イネのピリクテリオシス(piriculariosis)
(ピリクテリア・オリザエ(*Piricularia
oryzae*))に対する本発明による化合物の効果
化合物 1 を「デュボフスキー(Dubovsky)変種
について温室条件下にピリクテリア・オリザエ
(*Piricularia oryzae*)に対する効果について
試験する。試験植物を鉢内で3~4葉段階に生長
させる。

ニンジン寒天上で培養させた菌ピリクテリア・
オリザエ(*Piricularia oryzae*)の胞子懸濁液
により接種を行う。この懸濁液の濃度は
150,000~200,000/cmlの分生子である。
保護作用の研究において、殺菌剤で植物を処置後
15~2時間に接種を行う。接種後、植物を湿っ
た室内に24時間26℃の湿度および100%の
相対空気湿度において保持する。植物の損傷度の
評価を接種後第7~10日に実施する。

試験結果を下表 9 に示す。

以下余白

表 9

イネのピリクテリオシス(*Piriculariosis*)
(*piricularia oryzae*)に対する製剤の効果

製 剤	濃度、活性 成分の%	病気の阻止 %
化合物 1	0.05	100.0
	0.025	90.0
0,0-ジエチル-S-ベン ゾルチオホスフェート	0.05	99.0
(参照化合物)	0.025	89.0

対照における病気の進行-45-50%。

実施例 13

ジャガイモ植物についての化合物 2 の効果の研
究(畑の条件)

ジャガイモの遅い腐枯れ病(late blight)
(*Phytophthora infestans*)の抑制における
化合物 2 の活性の研究において、植物を生長期間
中に殺菌剤で3回噴霧する。第1回の噴霧は病気
発生前に実施し、引き続いてその後12~14日

に残りの吸着を行う。参照化合物は15%のエチレンビスジチオカルバミン酸亜鉛と65%のオキシ塩化銅との混合物である。ジャガイモの試験薬は「オゴニョク(Ogonyok)」である。実験は3回実施する。試験結果を下表10に示す。

表 10

ジャガイモの遅い腐敗病(*Phytophthora infestans*)の抑制における化合物2の試験結果

薬 製 剤	濃度、活性成分の%	病気の進行の阻止、%
1. 化合物2	0.2	100
2. クプロサン (Cuprosan):15% のエチレンビスジチオ カルバミン酸亜鉛+65% のオキシ塩化銅	0.2	77
対照における病気の進行 - 25%		

実施例14

菌類の純粋な培養物への化合物3の殺菌活性の研究

表IIに示す試験結果から明らかなように、上に特定した試験標本(これらの菌類は下位菌類(lower fungi)の部類に属する)に対する活性において化合物3は、N-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルよりすぐれ、そしてエチレンビスジチオカルバミン酸亜鉛に実質的に等しい。同時に、化合物3はN-(ベンズイミダゾリル-2)-カルバミン酸メチルエステルに感受性の菌類に対する活性においてこの製剤より劣らずそして、ある場合において、すぐれることさえある。これらのデータが立証するように、化合物3は下位の菌類(lower fungi)(表11、実験1)および不完全(上位)菌類(imperfect (higher) fungi)の代表的なもの(表11、実験2)の両者に対する殺菌活性を有するという利点をもつ。

以下余白

次の病気を引き起こす菌類: キュウリのフィジオシス(pythiosis) [フィジウム属(*Pythium* sp.)]、テンサイの根腐れ病およびサラダの根腐れ病[ブレミア属(*Bremia* sp.)]、トマトの遅い腐敗病[フィトフトラ・インフュスタンス(*Phytophthora infestans*)]、オランダイナゴの灰色腐敗病(grey rot) [ボトリチス・シネレア(*Botrytis cinerea*)]、ヒマワリの柔い腐敗病(soft rot) [スクレロチニア・スクレロチオルム(*Sclerotinia sclerotiorum*)]、ジャガイモのフォモシス(phomosis) [フォマ属(*Phoma* sp.)]およびキュウリのフサリウム・ウィルト(fusarium wilt) [フサリウム属(*Fusarium* sp.)]をジャガイモ・デキストロース寒天上で培養した純粋な培養物を試験標本として使用する。

殺菌活性の研究を製剤のアセトン懸濁液を寒天培地に導入することにより実施する。第6日に菌類のコロニーの生長阻止についての評価をエボット式(Ebbot formula)により実施する。

表 11

純粋な培養物に対する式(II)の新規化合物の試験結果

実験系列 番 号	化合物	濃度、活性 成分の%	試験標本の生長の阻止、%			
			Pythium s.p.	Bremia s.p.	Aphanomyces s.p.	Phytophthora infestans
			4	5	6	7
I	化合物3	0.03	100	100	100	100
	N-(ベンズイミダゾ リル-2)-カルバミ ン酸メチルエステル	0.03	10	0	15	0
	N,N'-エチレンビス ジチオカルバミン 酸亜鉛	0.03	84	100	85	95
			Botrytis cinerea	Sclerot. Sclerot.	Phoma s.p.	Fusarium s.p.
II	化合物3	0.03	100	100	100	100
	N-(ベンズイミダゾ リル-2)-カルバミ ン酸メチルエステル	0.03	100	44	70	100
	N,N'-エチレンビス ジチオカルバミン酸 亜鉛	0.03	74	31	36	70

実施例

湿潤性粉末の調製

本発明による薬剤の効果を、農場の作物の種々の病気の抑制において研究する。植物の噴霧を、湿潤性粉末から調製した水性懸濁液により、500~600g/ヘクタールの作用液体の適用割合で実施する。

湿潤性粉末を調製するため、50重量部の本発明による化合物、3重量部のポリエチレングリコールのアクリルエステルの混合物、3重量部のサルファイド-エタノールスロップ(slop)、10重量部のシリカ充填剤および34重量のチャイナクレーを均質な混合物が形成されるまで相互に混合する。

【発明の効果】

結局、エリシフェ・シコラセアルム(*Erysiphe cichoracearum*)およびエリシフェ・グラミニス(*Erysiphe graminis*)、ならびにトマトおよびジャガイモのフィトフトラ・インフュスタンス

(*Phytophthora infestans*)に対する殺菌活性の研究により、本発明による化合物はエリシフェ・シコラセアルム(*Erysiphe cichoracearum*)の抑制に用いられるカラタン(Karatan)およびフィトフトラ・インフュスタンス(*Phytophthora infestans*)に対して用いられるジネブ(Zineb)の参照薬剤のそれに合致する高い殺菌活性を示すことが明らかにされた。試験した化合物は参照薬剤(エチレンビスジチオカルバミン酸亜鉛、TMTDおよびペンタクロロフェノール)に比べて実質的に広い作用スペクトルを有する。本発明による化合物は、ペロノスポラセアエ(*Peronosporaceae*)およびエリシファレス(*Erysiphales*)を包含する種類の農場作物の広い範囲の病気の感染体に高い作用を有する。エチレンビスジチオカルバミン酸亜鉛およびTMTDは種々の植物のエリシファレス(*Erysiphales*)に対して農業における適用において無効でありかつ禁止される。カラタン(Karatan)はエリシファレス(*Erysiphales*)に対してのみ活性であり、そして、種々の農場作物

のペロノスポラセアエ (Peronosporaceae) に対して無効である。ペンタクロロフェノールは防腐剤として知られており、そして農作物の病気の抑制において殺菌剤として使用されない。

したがって、種々の農作物のペロノスポラセアエ (Peronosporaceae) およびエリシファレス (Erysiphales) を同時に抑制するために本発明による化合物を使用すると、処置の数が減少しかつ製剤の適用割合が少なくなり、ならびに環境汚染が減少する。

特許出願人

ステパン サフロノビッチ クカレンコ
(外18名)

特許出願代理人

弁理士 青 木 朗
弁理士 西 館 和 之
弁理士 吉 田 雄 夫
弁理士 山 口 昭 之
弁理士 西 山 雅 也

第1頁の続き

- | | | |
|--------|-------------------------------|---|
| ⑫発 明 者 | ビクトル アレキサン
ドロビツチ ウドベン
コ | ソ連国, モスクワ, ウリツア メスジンスコゴ, 27, クバ
ルチーラ 270 |
| ⑬発 明 者 | バレンティナ ペトロ
ブナ ブリソバ | ソ連国, モスクワ, アルタイスカヤ ウリツア, 2, クバ
ルチーラ 197 |
| ⑭発 明 者 | ナタリア レオニドブ
ナ カルギナ | ソ連国, モスクワ, ビー, ドロゴミロブスカヤ ウリツ
ア, 18, クバルチーラ 66 |
| ⑮発 明 者 | ニコライ ミハイロビ
ツチ ブルマキン | ソ連国, モスクワ, エム. カリトニコブスカヤ ウリツ
ア, 20 コルプス 1, |
| ⑯発 明 者 | マルク ユリエビツチ
ベルマン | ソ連国, モスクワ, プロフソユズナヤ, ウリツア, 99, ク
バルチーラ 188 |
| ⑰発 明 者 | ビクトル イバノビツ
チ アベレンツエフ | ソ連国, モスクワ, ゼレニイ プロスペクト, 35, コルプ
ス 2, クバルチーラ 18 |
| ⑱発 明 者 | ミハイル アルセニエ
ビツチ サニン | ソ連国, モスクワ, エム. カリトニコブスカヤ ウリツ
ア, 20, コルプス 1 |
| ⑲発 明 者 | エレナ イバノブナ
アンドレエブナ | ソ連国, セスクワ, エム. カリトニコブスカヤ ウリツ
ア, 20 コルプス 1, クバルチーラ 12 |
| ⑳発 明 者 | タマラ セメノブナ
ブロンチエンコ | ソ連国, モスクワ, ホデインスカヤ ウリツア, 18, クバ
ルチーラ 70 |
| ㉑発 明 者 | ビオレッタ イバノブ
ナ モノバ | ソ連国, モスクワ, ウリツア バリロバ, 89, クバルチー
ラ 102 |
| ㉒発 明 者 | リュドミラ アレクセ
エブナ ジノビエバ | ソ連国, モスクワ, グライボロノブスカヤ ウリツア,
8, コルプス 1, クバルチーラ 108 |

⑫発明者	ボリス アレクセエビ ツチ ザイキン	ソ連国, ミテイスチ モスコブスコイ オブラステイ, ウ リツア ブイ. ボロシノイ, 19エー, クバルチーラ 73
⑫発明者	ガリナ ミハイロブナ デイミシヤコバ	ソ連国, モスクワ, スラプヤンスキイ ブルバル, 9, コ ルプス 1,
⑫発明者	ベトル ベトロビツチ トルノフ	ソ連国, モスクワ, エム. カリトニコフスカヤ ウリッ ア, 20, コルプス 1, クバルチーラ 63
⑫発明者	ボリス アレクサンド ロビツチ ボビキン	ソ連国, ドネプロベトロブスク, プロスペクト ガガリ ナ, 31, クバルチーラ 41
⑫発明者	リムマ マルコブナ シャロニナ	ソ連国, ドネプロベスロブスク, ウリツア ボロシロバ, 3ビー, クバルチーラ 4
⑫発明者	ボリス エフイモビツ チ ザイツェフ	ソ連国, ドロゴブルドニイ モスコブスコイ オブラステ イ, ウリツア ツイオルコブスコゴ, 11, クバルチーラ 52
⑫発明者	ガリナ シュリモブナ コテイコバ	ソ連国, レニングラード, ウリツア サブシキナ 56, ク バルチーラ 42
⑪出願人	バレンティナ ペトロ ブナ ブリソバ	ソ連国, モスクワ, アルタイスカヤ ウリツア, 2, クバ ルチーラ 197
⑪出願人	ナタリア レオニドブ ナ カルギナ	ソ連国, モスクワ, ビー ドロゴミロブスカヤ ウリッ ア, 18, クバルチーラ 66
⑪出願人	ニコライ ミハイロビ ツチ ブルマキン	ソ連国, モスクワ, エム. カリトニコブスカヤ ウリッ ア, 20 コルプス 1, クバルチーラ 57
⑪出願人	マルク ユリエビツチ ベルマン	ソ連国, モスクワ, プロフソユズナヤ, ウリツア, 99, ク バルチーラ 188
⑪出願人	ビクトル イバノビツ チ アペレンツェフ	ソ連国, モスクワ, ゼレニイ プロスペクト, 35, コルプ ス 2, クバルチーラ 18
⑪出願人	ミハイル アルセニエ ビツチ サニン	ソ連国, モスクワ, エム. カリトニコブスカヤ ウリッ ア, 20, コルプス 1, クバルチーラ 58
⑪出願人	エレナ イバノブナ アンドレエブナ	ソ連国, モスクワ, エム. カトリニコブスカヤ ウリッ ア, 20 コルプス 1, クバルチーラ 12
⑪出願人	タマラ セメノブナ ブロンチエンコ	ソ連国, モスクワ, ホデインスカヤ ウリツア, 18, クバ ルチーラ 70
⑪出願人	ビオレッタ イバノブ ナ モノバ	ソ連国, モスクワ, ウリツア バリロバ, 89, クバルチー ラ 102
⑪出願人	リュドミラ アレクセ エブナ ジノビエバ	ソ連国, モスクワ, グライボロノブセカヤ ウリツア, 8, コルプス 1, クバルチーラ 108
⑪出願人	ボリス アレクセエビ ツチ ザイキン	ソ連国, ミテイスチ モスコブスコイ オブラステイ, ウ リツア ブイ. ボロシノイ, 19エー, クバルチーラ 73
⑪出願人	ガリナ ミハイロブナ デイミシヤコバ	ソ連国, モスクワ, スラプヤンスキイ ブルバル, 9, コ ルプス 1, クバルチーラ 237
⑪出願人	ベトル ベトロビツチ トルノフ	ソ連国, モスクワ, エム. カリトニコフスカヤ ウリッ ア, 20, コルプス 1, クバルチーラ 63
⑪出願人	ボリス アレクサンド ロビツチ ボビキン	ソ連国, ドネプロベトロブスク, プロスペクト ガガリ ナ, 31, クバルチーラ 41
⑪出願人	リムマ マルコブナ シャロニナ	ソ連国, ドネプロベトロブスク, ウリツア ボロシロバ, 3ビー, クバルチーラ 4

特開昭 61-291591 (17)

①出 願 人	ボリス エフイモビツ チ ザイツエフ	ソ連国, ドロゴブルドニイ モスコブスコイ オブラステ イ, ウリツア ツイオルコブスコゴ, 11, クバルチーラ 52
②出 願 人	ガリナ シュリモブナ コテイコバ	ソ連国, レニングラード, ウリツア サブシキナ 56, ク バルチーラ 42